



TITLE:

STEREOCHEMICAL ASPECTS OF ORGANOMETALLIC REACTIONS(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Aratani, Tadatoshi

CITATION:

Aratani, Tadatoshi. STEREOCHEMICAL ASPECTS OF ORGANOMETALLIC REACTIONS. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213575>

RIGHT:

氏 名	顯 谷 忠 俊 あら たに ただ とし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 248 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	STEREOCHEMICAL ASPECTS OF ORGANOMETALLIC REACTIONS (有機金属錯体の反応における立体化学に関する二、三の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 野 崎 一 教 授 熊 田 誠 教 授 市 川 克 彦

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機金属錯体の反応における立体化学に関する研究と題し、緒論および本篇5章より成っている。

緒論では著者が研究に着手した動機とその背景が述べられ、ついで成果の概要がとまりまとめてある。有機金属錯体が有機反応において果す役割のうち重要なものは次の二点にある。一つは金属イオンによる有機配位子の電子的な活性化であり、いま一つは錯体配位圏内における立体化学的な規制である。著者はこれら二つの効果をさらに具体的に究明するため、反応基質としてシクロプロパン誘導体をえらび、種々の金属錯体を經由して生成される三員環炭素陽イオン、陰イオン、ラジカル、カルベン、などの反応を立体化学的立場からとりあげ、以下の成績を挙げるに至ったものである。

第1章では gem-ジブロムシクロプロパン体の硫酸第一クロムによる還元反応が述べられている。炭素 n 個の環をもつシクロアルケンの二重結合にジブロムカルベンを付加して得られるビシクロ $[(n-2).1.0]$ アルカンのジブロミドからは、炭素 $(n+1)$ 個に環拡大されたアレン体の他、副生物としてモノブロム体および完全還元されたシクロプロパン体が得られることを見いだした。それらの分布は第二の環の大きさに依存し、たとえば $n=12$ の時には、アレン体が高収率で得られる。ここで副生するモノブロム体 ($n=6, 8$) がいずれも endo 構造をもつこと、およびその exo 異性体をもふくめてモノブロム体は上記還元作用をうけないなどの新事実より、反応中間体としてクロムカルベノイドを仮定している。なおここで得られたモノブロムシクロプロパン体がクロムイオンの存在下立体特異的な加水分解を受け、対応する環状アリルアルコールを生じることをも認めている。

第二章のおもな内容は不整ジアミンである (一) スパルティンの配位した有機リチウム錯体を用いる不整合合成に関するものである。まず前章に述べた gem-ジブロムシクロプロパン体を (一) スパルティン存在下 n -ブチルリチウムで処理し、光学活性なアレン系炭化水素を得ている。この事実はアレン体の直接の先駆体が遊離のカルベンではなくて、リチウムカルベノイドであることを示すと解釈している。なお

先章で仮定したクロムカルベノイドの証明のためにも、(+) 酒石酸第一クロムを用いるアレン体の不整合合成を企て成功を収めている。その他(−) スパルティン存在下不整に進行する反応としては、有機リチウムまたはグリニャール反応剤とカルボニル化合物との反応によるカルピノール合成、あるいはエチルベンゼンのリチオ化によってえられる α -フェネチルリチウムの反応などがとりあげられ、新しい不整合合成として成立することを示している。

第三章ではフェロヤン誘導体の不整リチオ化反応、特にそれらの絶対配置決定への応用について述べている。イソプロピルフェロセンを n -ブチルリチウム(−) スパルティン錯体を用いてメタル化すると、選択的に 3, 1' 位のジリチオ化がおこりしかも不整に進行する。この不整ジリチオ体を誘導体化することにより光学活性なビスシリル体およびジカルボン酸を得ている。一方(+) (S)- N - α -ピペコリルメチルフェロセンを n -ブチルリチウムでリチオ化すると不整 2-リチオ体が高い光学収率で得られる。このリチオ体を「鍵中間体」として用いることにより 2-トリメチルシリルおよび 2-ブロムフェロセン誘導体の絶対配置決定に成功している。

第四章は cis -2-フェニルシクロプロパンカルボン酸および関連体の絶対配置決定に関するものである。(+) cis -カルボン酸を四酢酸鉛で脱炭酸するとラジカル反応が観察され、ベンゼン中では(−) (1R, 2R)- $trans$ -1,2-ジフェニルシクロプロパンが、ヨウ素存在下の反応では(−) (1R, 2S)- $trans$ -1-ヨード-2-フェニルシクロプロパンが得られる。これらの事実より cis -カルボン酸の絶対配置を(+) (1S, 2R) と決定している。このカルボン酸と関連づけられた新規化合物としては、(−) (R)-2-フェニルメチレンシクロプロパン、(−) (R)-フェニルスピロペンタンおよび(+) (1S, 2R)- cis -1-メチル-2-フェニルシクロプロパンなどが挙げられる。さらに 2-フェニルシクロプロピルリチウムに対するベンザインの立体特異的な付加反応も見いだしている。

第五章は $trans$ -ビシクロ〔6.1.0〕ノナンおよびその 9-フェニルアザ類縁体の絶対配置について検討したものである。(−) (R)- $trans$ -シクロオクテンのジブロムカルベン付加体を還元し、(+) (1R, 8R)- $trans$ -ビシクロ〔6.1.0〕ノナンを得ている。この事実は上記 $trans$ -1,2-ジ置換シクロプロパン体の旋光性が Brewster 則の例外であることを確定すると同時に、 $trans$ -シクロオクテンへのジアゾメタンの立体特異的な cis 付加を証明したものである。同じく 1,3-双極子であるフェニルアジドとの付加反応によって生成するトリアゾリン体を光分解することにより、 $trans$ -9-(フェニルアザ)ビシクロ〔6.1.0〕ノナンの絶対配置を(+) (1S, 8S) と決定している。

論文審査の結果の要旨

有機金属錯体の反応が有機合成的立場から有用視されるのは主としてつぎの理由による。すなわち従来の熱あるいは光で活性化されておこる反応では前例をみることもない新しい型の反応性、さらには立体特異性ないし選択性が、この新しい合成反応の領域にしばしば見いだされるのである。

著者は種々の有機金属反応を特に立体化学的観点よりとりあげ、広範囲にわたる独創的な研究を展開したわけであるが、なかでも金属-配位子結合を通じての不整誘起現象に関して重要な新知見を得ており、国際的にも評価されている。すなわち新しい不整合合成反応をいくつか開発するかたわら、その応用により

二、三の有機化合物の絶対配置を決定し、かつ有機金属反応の機構解明に寄与したものである。成果の要点を列挙すると以下のようである。

gem-ジブロムシクロプロパン体より対応するアレン体を得る際の還元剤としては、アルキルリチウムがよく知られていたが、ここに硫酸第一クロムもまた有効であることを見いだしている。さらにこれらいずれの場合にもアレン体の直接の先駆体がそれぞれリチウムあるいはクロム-カルベノイドであることを、アレン系炭化水素の不整合成により証明している。またその際用いられた(一)スバルティンの配位した有機金属反応剤が、カルビノールあるいは α -フェネチル誘導体の不整合成にも有用であることを認めている。

フェロセン誘導体のうち α および β 異性体にみられる不整現象もまた最近注目されているものであるが、その絶対配置決定に関する研究は古典的な域を出ないものであった。著者はリチオフェロセン体を不整合成し、かつこれを絶対配置決定のための「鍵中間体」として用いるという画期的な新方法を編みだし、それらから導びかれる種々の新化合物の絶対配置を一挙に決定している。さらに従来未解決であった cis-1, 2-ジ置換シクロプロパン誘導体の絶対配置についても、cis-2-フェニルシクロプロパンカルボン酸のそれを決定することにより解決をもたらしている。最後に trans-シクロオクテンに対する 1, 3-双極子の付加が立体特異的 cis であることを証明したことも、trans-ビスクロ〔6.1.0〕ノナンの絶対配置を確認する上で重要であろう。

要するに本論文に収められたいくつかの新知見は現に活発な発展を遂げつつある有機金属化学の分野に貴重な貢献をもたらしたものであって、今すぐ実用に役立つとはいえないが、将来における応用の基礎をきずいた功績は大きく、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。